

物理化学丛书

应用计算 物理化学

英徐根 编著

YINGYONG
JISUAN
WULIHUAXUE

上海科学技术文献出版社

SHANGHAI KEXUE JISHU WENXIAN CHUBANSHE

物理化学丛书
应用计算物理化学
英徐根 编著

上海科学技术文献出版社出版发行
(上海市武康路2号)

新华书店经销

上海市印刷总厂印刷

*

开本 787×1092 1/32 印张 14 字数 338,000

1989年1月第1版 1989年1月第1次印刷

印数: 1—3,000

ISBN 7-80513-230-5/O·15

定价: 7.10元

《科技新书目》176-278

物 理 化 学 丛 书

主 编 胡 英

编委会成员(按姓氏笔划排列)

刘国杰 许海涵 吕瑞东 张挺芳

胡 英 章燕豪 童祐嵩

责任编辑 陆 琦

序

长期来,基础物理化学课程重于讨论理想系统的有关问题,其重要原因是在处理实际系统时需采用一些较为复杂的数学模型,并使用一些数值计算方法,使计算的复杂程度大大增加。近年来,微型计算机的普遍应用使上述困难可望得到解决。编写本书的目的就是试图将物理化学原理、数值计算方法和计算机技术紧密结合起来,讨论实际系统的物理化学计算,扩展物理化学应用的范围。

从 1985 年起,我们华东化工学院物理化学教研组开设了“应用计算物理化学”选修课,课程内容侧重于物理化学应用中的计算技术问题。主要介绍如何由实际问题出发,依据物理化学原理建立数学模型,采用合适的数值计算方法,使用计算机求解的过程;并结合常用的计算程序介绍物理化学计算中程序设计的基本原理。本书就是根据几年来的教学实践,整理编写的。

本书介绍的程序按 APPLE 微机的 BASIC 语言编写,全部计算程序可由磁盘提供,感兴趣的读者可来信联系。

参加本书初稿编写及进行教学实践过程的有英徐根、张国政、方国女等,全书由英徐根整理定稿。在编写过程中,承蒙胡英教授、冯仰婕副教授、吕瑞东副教授的关心和指导,并提出了很多宝贵意见。此外,教研组的许多同志都给予了十分宝贵的支持,编者谨向他们表示衷心感谢。

由于编者水平有限,错误和缺点在所难免,敬请各位读者批评指正。

英徐根 一九八八、三

丛 书 前 言

物理化学由化学热力学、化学动力学、化学统计力学以及量子化学与结构化学所组成,是大学化学、化工、材料……等许多专业的基础理论课程。在物理化学教学中,学生常常反映它概念抽象难以理解,公式条件苛刻,解题难于着手并且容易出错,也有些学生希望对某些内容有更多的了解,但是目前除了教材外,很难找到适合他们阅读并能引起他们兴趣的参考书。另一方面,物理化学在国民经济各部门和科学技术的各领域中又有着广泛的应用,诸如工程开发和设计中用到的能量衡算、有效能衡算、相平衡化学平衡和动力学计算等;材料、能源、生化、环境等领域所涉及的催化剂、表面活性剂、絮凝剂、光电化学过程、生物热力学、生物催化、缓蚀与防腐等;各种新技术、新工艺和新方法如颗粒技术、膜分离、泡沫分离、相转移催化、双水相萃取、超临界萃取、气相沉积等;各种新的测试技术如磁共振、激光拉曼、光电子能谱、动态光散射等;乃至基础数据的查阅、经验估算、计算机应用等,无不与物理化学密切相关。以上这些方面虽然也有一些专著,但是缺乏适合广大工程技术和科研人员需要的、能简明阐述原理、反映近代进展、开拓应用思路又不过分专深的参考资料。有鉴于此,我们应上海科学技术文献出版社之邀请,成立了一个编委会,组织出版这套物理化学丛书。每本的篇幅在十五万字左右,它们为学生和青年教师深入理解物理化学基本概念并在教材基础上进一步拓宽和加深物理化学知识提供参考;或为工程技术和科研人员所关心的问题提供服务;或为大学毕业

以后继续教育之用。总之，希望能真正解决几个问题，对读者有所裨益，对实现四化有所促进。

由于编委们的阅历和水平有限，在组织编写上会存在这样那样的问题，甚至有错误不当之处，望读者予以指正。要是读者看了这些书后，感到确实有所收获，能够补充教材和专著之不足，编委们的愿望就算实现了。

编 委

一九八七年七月

目 录

第一章 流体 p - V - T 关系的计算	1
§ 1.1 理想气体计算	1
§ 1.1.1 推算绝对温标零度	2
§ 1.1.2 推算摩尔气体常数	4
§ 1.1.3 极限密度法求气体的摩尔质量	5
§ 1.2 应用立方型状态方程计算	7
§ 1.2.1 立方型状态方程	7
§ 1.2.2 由 T, p 计算 V	8
§ 1.2.3 由 p, V 计算 T	19
§ 1.3 p - V - T 关系的普遍化计算	21
§ 1.3.1 Lee-Kesler 方程	21
§ 1.3.2 利用 Lee-Kesler 方程计算 Z, V	23
§ 1.3.3 利用 Lee-Kesler 方程计算 p	32
§ 1.3.4 利用 Lee-Kesler 方程计算 T	35
§ 1.4 混合物 p - V - T 关系的计算	39
§ 1.4.1 应用分容定律与分压定律	39
§ 1.4.2 虚拟临界参数法	46
§ 1.4.3 混合物的状态方程	49
习题	58
第二章 流体热力学性质计算	64
§ 2.1 偏差函数的计算	64
§ 2.1.1 以 T, V 为独立变数表示的偏差函数	64
§ 2.1.2 范德华方程的偏差函数	66

§ 2.1.3	<i>B-K</i> 方程的偏差函数	71
§ 2.1.4	Lee-Kesler 方程的偏差函数	75
§ 2.2	两个状态之间热力学性质的变化	81
§ 2.2.1	等温过程计算	81
§ 2.2.2	非等温过程计算	85
§ 2.2.3	理想气体热容方程式的关联	90
§ 2.3	混合物的热力学性质的计算	96
§ 2.3.1	混合物的偏差函数计算	97
§ 2.3.2	混合物的热力学性质变化	98
§ 2.3.3	混合物中组分逸度系数的计算	108
§ 2.4	应用状态方程计算纯组分的蒸气压	118
§ 2.4.1	振荡法计算蒸气压	119
§ 2.4.2	迭代法计算蒸气压	122
	习题	126
第三章	相平衡计算	128
§ 3.1	单元系相平衡	128
§ 3.1.1	克拉佩龙方程	128
§ 3.1.2	蒸气压方程	129
§ 3.1.3	蒸气压与沸点的计算	138
§ 3.1.4	相变热与相变熵的计算	142
§ 3.2	理想溶液	144
§ 3.2.1	二元系相图	145
§ 3.2.2	气液平衡计算	146
§ 3.3	非理想溶液	155
§ 3.3.1	超额吉布斯自由能函数与活度系数	156
§ 3.3.2	活度系数关联式参数的估计	157
§ 3.3.3	泡露点计算	174
§ 3.3.4	恒沸点的判断与计算	192
§ 3.4	偏摩尔性质与吉布斯-杜亥姆方程	200

§ 3.4.1	偏摩尔性质的计算	200
§ 3.4.2	T 、 p 、 x 、 y 的相互推算	210
	习题	219
第四章	化学平衡计算	234
§ 4.1	化学反应的化学计量与平衡判据	235
§ 4.1.1	组分系数矩阵与化学计量系数矩阵	235
§ 4.1.2	线性独立反应	236
§ 4.1.3	化学计量系数矩阵的确定	244
§ 4.1.4	化学反应的平衡判据	254
§ 4.2	标准化学位与标准平衡常数	259
§ 4.2.1	利用标准生成焓及标准熵计算	259
§ 4.2.2	利用自由能函数计算	271
§ 4.2.3	标准平衡常数与温度的关系	279
§ 4.3	单一反应的平衡计算	285
§ 4.3.1	等温反应	285
§ 4.3.2	绝热反应	294
§ 4.4	多重反应的平衡计算	301
§ 4.4.1	平衡常数法	301
§ 4.4.2	最小 G 值法	316
	习题	330
第五章	化学动力学计算	338
§ 5.1	简单反应	338
§ 5.1.1	动力学实验数据	339
§ 5.1.2	动力学方程式的建立	343
§ 5.1.3	反应时间与反应结果的计算	363
§ 5.1.4	反应速率与温度的关系	368
§ 5.2	复合反应	369
§ 5.2.1	对峙反应	369
§ 5.2.2	放热对峙反应的最适宜温度	386

§ 5.2.3 平行反应	393
§ 5.2.4 连串反应	403
§ 5.2.5 一般复合反应	416
习题	421
附表 1 子程序索引	429
附表 2 计算索引	432
主要参考书目	435

第一章 流体 p - V - T 关系的计算

§ 1.1 理想气体计算

最简单的气体状态方程是理想气体状态方程,形式为

$$pV = nRT \quad (1-1)$$

它表达了处于平衡状态时理想气体的 p , V , T , n 之间的相互关系。理想气体的概念是一种科学的抽象,实现上并不存在。对于实际气体来说,式(1-1)在一定条件下才是正确的,它是当压力趋近于零时的极限性质。

对于实际气体来说,虽然没有一种气体能够严格地服从理想气体状态方程,但是在温度不太低和压力不太高时,也就是气体密度比较小的时候,实际气体近似地服从理想气体状态方程。因此,在许多工程设计中,在几个大气压以下的绝大多数气体能看成理想气体,可以使用形式简单的理想气体状态方程对实际气体的 p - V - T 关系作近似计算。

另一方面,理想气体状态方程作为压力趋近于零时实际气体的极限性质,这就把理想气体与零压下的实际气体联系起来。我们可以在研究不同压力下,特别是低压下实际气体 p - V - T 关系的基础上,推断零压状态下的某些性质,便能使用理想气体状态方程进行有关计算。

由于利用理想气体状态方程对实际气体作近似计算,计算简单,本书不作讨论。本节介绍利用零压下实际气体极限性质的几种计算。

§ 1.1.1 推算绝对温标零度

对于理想气体,盖·吕萨克定律指出当压力恒定时,一定量气体的体积与温度呈线性关系

$$V_t = V_0(1 + \alpha t) \quad (1-2)$$

式中 V_t 是气体在温度 $t(^{\circ}\text{C})$ 时的体积, V_0 是该气体在相同压力下, 0°C 时的体积, α 称为体膨胀系数, 定义为

$$\alpha = \left[\frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right) \right]_p \quad (1-3)$$

这是恒压时体积随温度变化的相对变化率。

由式(1-2)可知, 若 $t = -1/\alpha$, 则气体的体积 $V_t = 0$ 。依定义, 这个温度称为绝对零度, 意味着不可能有比它更低的温度。

对于实际气体, 应取零压下的极限性质。显然, 绝对温度零度 T_0 与实际气体的体膨胀系数 α 的关系是:

$$T_0 = -\lim_{p \rightarrow 0} \left(\frac{1}{\alpha} \right) = -\frac{1}{(\alpha)_{p \rightarrow 0}} \quad (1-4)$$

通过实验测定得到气体在不同压力下的体膨胀系数, 将压力外推至零, 即可得到零压时气体的体膨胀系数 $(\alpha)_{p \rightarrow 0}$ 。然后, 利用式(1-4)计算绝对零度所相当的摄氏温度的数值。由 $\alpha \sim p$ 实验数据外推至零压时的 $(\alpha)_{p \rightarrow 0}$ 值, 可采用通常的作图方法外推得到, 在使用计算机进行数据处理时, 则采用线性回归方法较为方便。

当实验测得 N 组 $x \sim y$ 数据, 一元线性回归方法是假设函数值 y 与自变量 x 符合 $y = A + Bx$ 关系, 根据最小二乘法原理对给出的 N 组数据进行直线拟合, 求出回归直线的斜率 B 和截距 A , 以及相关系数 r 。有关计算公式如下:

$$B = \frac{\sum x_i y_i - \sum x_i \sum y_i / N}{\sum x_i^2 - (\sum x_i)^2 / N} \quad (1-5)$$

$$A = \frac{\sum y_i - B \sum x_i}{N} \quad (1-6)$$

$$r = \frac{\sum x_i y_i - \sum x_i \sum y_i / N}{\sqrt{[\sum x_i^2 - \sum (x_i)^2 / N][\sum y_i^2 - (\sum y_i)^2 / N]}} \quad (1-7)$$

根据上述计算公式，将一元线性回归方程编成一个通用子程序，取名为 LINEAR，其计算框图见图 1-1。

子程序 LINEAR 及其功能参数如下：

子程序名 LINEAR

功 能 一元线性回归 ($Y = A + BX$)。

入口地址 1700

入口参数 N——数据组数；

X(N)——数组，自变量；

Y(N)——数组，函数值。

出口参数 A——截距；

B——斜率；

RXY——相关系数 R。

局部变量 I, X, X1, Y, Y1, Z, L1, L2, L3

```

1700 X = 0: X1 = 0: Y = 0: Y1 = 0: Z = 0: REM LINEAR
1710 FOR I = 1 TO N: A = X(I): B = Y(I): X = X + A: X1 = X1 + A * A:
    Y = Y + B: Y1 = Y1 + B * B: Z = Z + A * B: NEXT I
1720 L1 = X1 - X * X / N: L2 = Y1 - Y * Y / N: L3 = Z - X * Y / N: B
    = L3 / L1: A = (Y - B * X) / N: RXY = L3 / SQR (L1 * L2)
1730 RETURN
    
```

实验结果表明，在压力变化不太大的范围内，体膨胀系数 α 与压力 p 之间有很好的线性关系。因此，我们可对 $\alpha \sim p$ 实验数据使用一元线性回归方法，拟合得到直线方程，其截距就是零压时的 $(\alpha)_{p \rightarrow 0}$ 值。然后由(1-4)式推算绝对温标零度。

由不同压力下的体膨胀系数实验数据推算绝对温标零度的

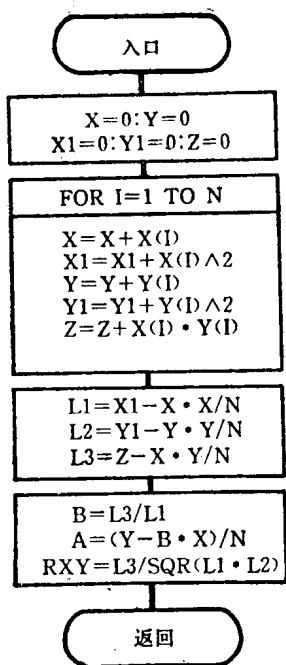


图 1-1 子程序 LINEAR 框图

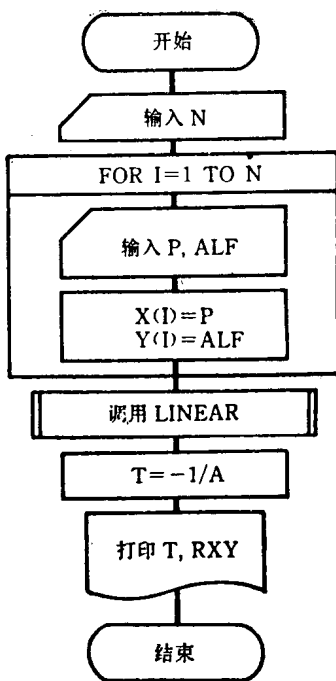


图 1-2 推算绝对零度计算框图

计算框图见 1-2, 计算中需调用一元线性回归子程序 LINEAR。

§ 1.1.2 推算摩尔气体常数

摩尔气体常数 R 可由实际气体的 $p-V-T$ 实验值推算确定。例如, 在一定温度下, 测定气体的 p 和 V_m , 用 pV_m 对 p 作图, 外推至 $p=0$, 得到 $(pV_m)_{p \rightarrow 0}$ 值。这个数值与气体种类无关, 而只为温度所决定。当选择绝对温标后, 由式(1-1)可得:

$$R = \frac{1}{T} (pV_m)_{p \rightarrow 0} \quad (1-8)$$

实验指出, 若温度固定时, 在压力变化范围不大的情况下,

气体的 pV_m 与 p 成线性关系。因而，零压状态下 pV_m 值，同样可根据有限的压力下测定的 pV_m 实验数据，采用线性回归方法拟合 pV_m 与 p 的数据，且直线的截距即 $(pV_m)_{p \rightarrow 0}$ 值。

推算摩尔气体常数 R 的计算框图见图 1-3 计算中也需调用子程序 LINEAR。

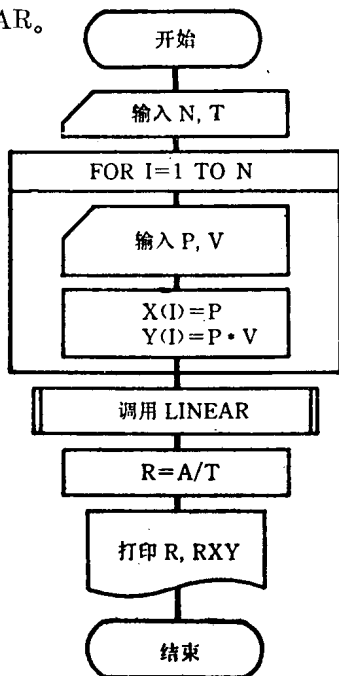


图 1-3 推算摩尔气体常数计算框图

§ 1.1.3 极限密度法求气体的摩尔质量

利用低压下气体密度作为原始实验数据，可以推算得到气体的摩尔质量。

对于理想气体，由式(1-1)得

$$pV = \frac{m}{M} RT \quad (1-9)$$

式中 m 是气体的质量, M 是摩尔质量。从上式可得

$$M = \frac{m}{pV} RT = \frac{\rho}{p} RT \quad (1-10)$$

式中 $\rho = m/V$, 即气体的密度。

对于实际气体, 只有在零压状态时式(1-10)才能使用, 即

$$M = RT \lim_{p \rightarrow 0} \left(\frac{\rho}{p} \right) = RT \left(\frac{\rho}{p} \right)_{p \rightarrow 0}$$

在一定温度下, 实验测定气体的 p 和 ρ , 采用线性回归方法拟合 ρ/p 与 p 的数据, 直线的截距即 $(\rho/p)_{p \rightarrow 0}$ 值。然后, 利用式(1-11)计算该气体的摩尔质量。极限密度法求摩尔质量的计算

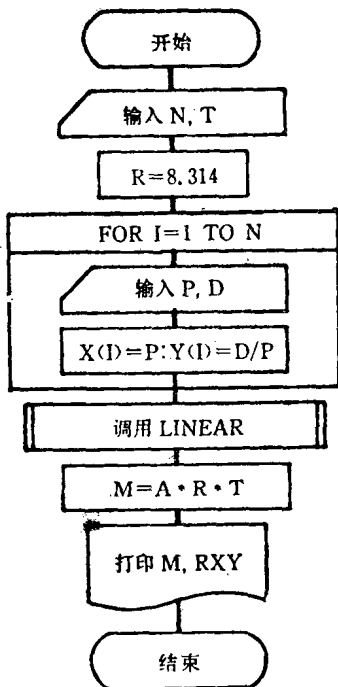


图 1-4 极限密度法求摩尔质量计算框图

框图见图 1-4, 计算中也需调用子程序 LINEAR。

§1.2 应用立方型状态方程计算

§1.2.1 立方型状态方程

最早提出的实际流体的状态方程是范德华方程, 具体形式如下:

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT \quad (1-12)$$

或

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2} \quad (1-13)$$

利用式(1-13), 可由 T, V_m 直接计算求得 p 。

范德华方程是个二参数的状态方程, a 和 b 称为范德华参数。范德华参数可利用具体物质的 p - V - T 实验数据, 采用最小二乘法求取。在一些物理化学书或物理手册中可查到某些物质的范德华参数, 若查不到, 也可采用通常的临界状态的处理方法求取状态方程参数, 将状态方程参数表达为临界参数的函数。对于范德华方程, 可求得:

$$a = \frac{27R^2T_c^2}{64p_c} \quad (1-14)$$

$$b = \frac{RT_c}{8p_c} \quad (1-15)$$

式(1-2)经变换, 可写成如下形式:

$$V_m^3 - \left(b + \frac{RT}{p}\right)V_m^2 + \frac{a}{p}V_m - \frac{ab}{p} = 0 \quad (1-16)$$

显见, 范德华方程是个关于体积的立方型方程。立方型状态方程是能够表现液体和气体性质的最低阶的方程, 因而受到相当的重视。由于范德华方程形式简单, 准确度不够高, 因此在范德华方程基础上进行了许多修正, 发展了一些其它形式的立方型